

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Office

[Logo]

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED PURSUANT TO THE PATENT
COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification6:	A1	(11) International Publication Number : WO 99/55785 (43) International Publication Date: 4 November 1999 (04.11.99)
(21) International File No.: PCT/EP99/02780 (22) International Filing Date: 22 April 1999 (22.04.99) (30) Priority Dates: 198 18 735.1 27 April 1998 (27.04.98) DE (71) Applicants (for all designated states except US): HERBERTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25 D-42285 Wuppertal (DE) (72) Inventor(s); and (75) Inventor(s)/Applicant(s) (for US only) FLOSBACH, Carmen [DE/DE]; Marpe 41, D- 42287 Wuppertal (DE), LÖFFLER, Helmut [DE/DE]; Gottfried-Keller-Str. 2-4, D-50321 Brühl (DE), MAAG, Karin [DE/DE]; Am Heidwinkel 72, D-45721 Haltern (DE) (74) Attorney: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, Dß40593 Düsseldorf (DE)	(81) Designated States: US, European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) Published <i>With International Search Report.</i> <i>Prior to expiration of time permitted for</i> <i>amendments to claims; publication will be repeated</i> <i>if amendments are received.</i>	
(54) Title: RADIATION-CURABLE COATINGS AND THEIR USE (54) Bezeichnung: STRAHLUNGSHÄRTBARE BESCHICHTUNGSMITTEL UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract		
<p>The invention relates to radiation-curable coating compositions containing: A) one or more compounds having radically polymerizable double bonds, said compounds also having at least one additional functional group which is reactive in the sense of an addition or condensation reaction; B) one or more compounds that have radically polymerizable double bonds and also have at least one additional functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction, and said additional reactive function group is complementary to or reactive with the additional reactive functional groups of component A); C), which need not be present, at least one monomeric, oligomeric, and/or polymeric compound having at least one functional group which is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction with the functional groups present in components A) or B) in addition to the radically polymerizable double bonds present in said components; D) one or more photoinitiators; and E) optionally solvents, water, pigments, and/or fillers as well as standard coating additives. Component A) and component B) are different from each other, and component C) does not contain any radically polymerizable double bonds. The invention relates to the use of the coating compositions in a process for producing multilayer coatings, especially for use in automotive refinishing.</p> <p>(57) Zusammenfassung [See original.]</p>		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FOR INFORMATION ONLY

Codes for identifying PCT convention nations on the letterheads of documents in which international applications are published in accordance with the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SL	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV		SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia-Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	Former Yugoslavian Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	US	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger		
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	UZ	Uzbekistan
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	VN	Vietnam
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	YU	Yugoslavia
CI	Côte d'Ivoire	KP	People's Republic of Korean	PL	Poland	ZW	Zimbabwe
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	RO	Romania		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RU	Russian Federation		
CU	Cuba	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SE	Sweden		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SG	Singapore		
DK	Denmark	LR	Liberia				
EE	Estonia						

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Radiation-Curable Coatings and Their Use

The invention relates to high-energy radiation-curable coating compositions and the use of these coating compositions for multiple-layer paint systems in the area of automotive coatings, in particular automotive refinishing.

The use of coating compositions that can be cured by means of high-energy radiation in automotive painting is already known. The advantages of radiation-curable coatings are also exploited here: for example, very short curing times, low solvent emissions from the coating compositions, and the good hardness of the resulting coatings.

For example, DE-A-196 35 447 describes a process for preparing a multilayer repair paint system in which a coating composition that contains a binder that is radically polymerizable exclusively by means of UV radiation is applied as the clearcoat or the pigmented topcoat.

In EP-A-0 000 407, radiation-curable coating compositions based on an OH-functional polyester resin esterified with acrylic acid, a vinyl compound, a photoinitiator, and a polyisocyanate are described.

Furthermore, US-A-4,668,529 uses a filler-coating composition for repair refinishing that is curable by means of UV radiation. Tripropylene glycol acrylate and trimethylol propane triacrylate are used as UV-curable binder components. The composition also contains an epoxy resin based on a bisphenol A-diglycidyl ether.

German patent application P 197 09 560, which is not yet been published, describes a clearcoat composition for vehicle automotive paint systems that contains a binder that is curable by means of high-energy radiation, as well as a binder system that is curable by means of addition and/or condensation reactions and that is free of radically polymerizable double bonds.

Furthermore, WO-A-98/00456 refers to a binder system that contains OH-, NH₂-, COOH-, NCO- or epoxy-functional compounds having at least one radically polymerizable olefinic double bond, photoinitiators, and a binder system based on polyacrylate polyol and/or polyester polyol with melamine resin or optionally blocked polyisocyanates or based on carboxyl-, anhydride-, or amino-functional polyesters and/or polyacrylates with epoxy-functional polyesters and/or polyacrylates.

DE-A-28 09 715 describes binders that are curable by means of high-energy radiation and that are based on an NCO-functional urethane compound made from a hydroxyalkyl ester of (meth)acrylic acid and a polyisocyanate, and are based on a polyfunctional hydroxyl compound.

The prior-art coating compositions that are curable by means of high-energy radiation cited above or the coating compositions formulated from them produce coatings that in many respects are in need of improvement. Such coatings have weaknesses in the areas of scratch resistance, solvent and chemical resistance, and sandability. They do not meet all of the requirements that apply to multiple-layer automotive paint systems, in particular multiple-layer automotive repair paint systems. In particular, with the coating compositions that are used and that are curable by means of high energy radiation, the curing process causes the volume of the coating to shrink, which causes stresses and cracking in the film. The coating tends to delaminate from the substrate. The problem of cracking can be reduced with the prior-art coatings if they contain additional chemically crosslinking binder components in addition to radiation-curable binders. However, a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

satisfactory solution with regard to cracking and insufficient adhesion between layers has not yet been found.

The object of the invention was to provide coating compositions based on binders that are curable by means of high-energy radiation, in order to produce a multilayer paint system that yields coatings that have very good resistance to chemicals, gasoline and solvents, high scratch resistance, as well as good, rapid sandability, and that, with regard to these properties, meet the requirements that apply to multilayer paint systems in the area of automotive painting, in particular automotive repair painting. The coatings also need to be free of cracking and have good adhesion to the substrate. They also must have a flawless visual appearance.

This object is achieved by a coating composition that is curable by means of high-energy radiation, and that contains

- A) one or more compounds having radically polymerizable double bonds and also containing at least one additional functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction, and where the additional reactive functional group is complementary to or reactive with the additional reactive functional groups of the A) component,
- C) optionally at least one monomeric, oligomeric, and/or polymeric compound having at least one functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction with the functional groups of the A) or B) component that are present in addition to the radically polymerizable double bonds.
- D) one or more photoinitiators, and
- E) optionally solvents, water, pigments, and/or fillers, and standard coating additives.

The coating compositions of the invention are based on a combined crosslinking mechanism resulting from radical polymerization initiated by high-energy radiation, and a further crosslinking reaction in the sense of an addition and/or condensation reaction. The binders that are curable by means of high-energy radiation therefore have additional reactive groups that are reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction in addition to the groups containing radically polymerizable double bonds. Component B) has the groups that are complementary to or reactive with component A). Various functional groups may be present in a component, provided the required compatibility is present.

Component C) provides an additional reactive component that contains functional groups that are reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction and that are also able to react with the functional groups of the A) or B) components that are present in addition to the radically polymerizable double bonds. The C) component does not contain any radically polymerizable double bonds.

The functional groups of components A), B), and C) that are reactive in the sense of an addition or condensation reaction must be selected in such a way as to ensure that they are not reactive with the groups in components A) and B) that have polymerizable double bonds.

The functional groups of components A), B), and C) that are reactive in the sense of an addition or condensation reaction may be hydroxyl, isocyanate, amino, anhydride, carboxyl, or epoxy groups. In the case of amino groups, such groups must be present in blocked form -- for example,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

blocked by ketones or aldehydes -- due to their reactivity with radically polymerizable double bonds in the form of (meth)acryloyl groups.

The A) component of the coating compositions of the invention is comprised of compounds having one or more radically polymerizable double bonds. The radically polymerizable double bonds in these compounds are preferably in the form of (meth)acryloyl groups. Here and in the following sections, (meth)acryloyl or (meth)acryl mean acryloyl and/or methacryloyl or acryl and/or methacryl, respectively. It is preferred that at least two polymerizable double bonds in the form of (meth)acryloyl groups be present in the molecule -- for example: 2 to 20, preferably 2 to 10 (meth)acryloyl groups.

The A) component can be (meth)acryloyl-functional oligomeric and/or polymeric compounds based on poly(meth)acrylate, polyurethane, polyester, polyester urethane, and/or epoxy resin. The number-average molecular weight of these compounds may be from 300 to 10,000, preferably 800 to 10,000. The (meth)acryloyl-functional compounds contain at least one additional functional group that is reactive in the sense of an addition or condensation reaction. The reactive functional group may be selected from a hydroxyl, isocyanate, epoxy, anhydride, carboxyl or a blocked amino group.

Especially preferred among the reactive groups are hydroxyl or isocyanate groups. If hydroxy-functional (meth)acryloyl-group-containing compounds are used as component A), these compounds may, for example, have a hydroxyl number of 20 to 200, preferably 30 to 150. If isocyanate-functional (meth)acryloyl-group-containing compounds are used as component A), these compounds can have an NCO content of 2-30 weight percent, for example.

The preferred radically polymerizable double bonds in the form of (meth)acryloyl-group-containing compounds of component A) can be obtained using the standard methods, for example by reacting di- or polyepoxies, glycidyl-functional polyesters, polyurethanes, and/or poly(meth)acrylates with (meth)acrylic acid. These and other preparation methods are described in the literature and are known to a person skilled in the art.

For example, (meth)acryloyl-functional poly(meth)acrylates can be prepared via a reaction with (meth)acrylic acid in which the oxirane ring is opened.

According to the invention, the (meth)acryloyl-functional poly(meth)acrylates should contain additional reactive functional groups. Preferably these are hydroxyl or isocyanate groups. The poly(meth)acrylates described above already contain hydroxyl groups that result upon opening of the oxirane ring.

Another way to introduce hydroxyl groups into the (meth)acryloyl-functional poly(meth)acrylates is to use hydroxy-functional poly(meth)acrylates as starting products and to esterify the hydroxyl groups with (meth)acrylic acid or transesterify the (meth)acrylic acid alkyl esters such as (meth)acrylic acid methyl, ethyl or propyl esters, and to do this in stoichiometric ratios such that free hydroxyl groups are still present in the final product. In this method of preparation, hydroxyl and (meth)acryloyl groups are present in the final product.

If the (meth)acryloyl-functional poly(meth)acrylates contain isocyanate groups, it is possible that the hydroxyl groups that result during preparation from opening the oxirane ring or from copolymerization with hydroxy-functional (meth)acrylates can be reacted with polyisocyanates, preferably with diisocyanates, in excess during preparation. Any given organic aromatic, aliphatic and/or cycloaliphatic diisocyanates can be used individually or in combinations as the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diisocyanates. The diisocyanates may, for example, be sterically hindered diisocyanates and ether- or ester-group-containing diisocyanates. Examples of suitable diisocyanates are: trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, propylene diisocyanate, ethylene diisocyanate, 2,3-dimethylethylene diisocyanate, 1-methyltrimethylene diisocyanate, 1,3-cyclopentylene diisocyanate, 1,4-cyclohexylene diisocyanate, 1,2-cyclohexylene diisocyanate, 1,3-phenylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4-toluylene diisocyanate, 2,6-toluylene diisocyanate, 1-isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexane, bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methane, bis-(4-isocyanatophenyl)methane, norbornene diisocyanate, 4,4-diisocyanato diphenylether, 1,5-dibutylpentamethylene diisocyanate, tetramethylxylylene diisocyanate, 2,3-bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexylcyclohexane, 3(4)isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyl isocyanate, and/or 2,6-diisocyanatomethyl capronate.

Preferred are aliphatic and/or cycloaliphatic diisocyanates having 4 to 25, preferably 6 to 16, carbon atoms that contain in the alpha position relative to the NCO group one or two linear, branched or cyclic alkyl groups containing 1 to 12, preferably 1 to 4 carbon atoms. The basic structure can consist of an aromatic or alicyclic ring or an aliphatic linear or branched carbon chain having 1 to 12 carbon atoms. Examples of such diisocyanates are isophorone diisocyanate, bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methane, 1,1,6,6-tetramethylhexamethylene diisocyanate, 1,5-dibutyl-pentamethylene diisocyanate, 3(4)-isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyl isocyanate, p- and m-tetramethylxylylene diisocyanate, and/or the corresponding hydrogenated homologues. However, isocyanates having a higher functionality can also be used instead of the diisocyanate. For example, the biuret-, isocyanurate- or urethane-group-containing derivatives of the above diisocyanates can be used.

(Meth)acryloyl-functional oligomeric and/or polymeric urethane compounds having at least one additional functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction can also be used as component A). Such polyurethanes are prepared in standard ways that are known to a person skilled in the art. For example, they can be obtained by first preparing (meth)acryloyl-functional polyurethanes in the conventional manner, for example by reacting polyols with polyisocyanates and hydroxy-functional (meth)acrylic acid esters. The polyols are, for example, the polyhydroxy compounds that are normally used to prepare polyurethanes. Examples of such polyols are polyols of polyester, polyurethane, polyesterurethane, polyacrylate, polyether, and polycarbonate. Low-molecular-weight polyfunctional alcohols, for example those having a molecular weight of from 60 to 400, can also be used as polyols. Examples are: butane diol-1,4, pentane diol-1,6, hexane diol-1,6, neopentyl glycol, trimethylol propane.

Examples of suitable diisocyanates have already been referred to above.

Examples of hydroxy-functional (meth)acrylic acid esters are hydroxymethyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, and butane diol monoacrylate.

(Meth)acryloyl-functional urethane compounds that are reaction products of polyisocyanates and hydroxy-functional (meth)acrylic acid esters can also be used as component A).

There are various ways to give the (meth)acryloyl-functional polyurethanes additional functional groups. To introduce hydroxyl groups, it is possible, for example, to use the aforesaid starting products, polyisocyanate, polyol, and hydroxy-functional (meth)acrylic acid ester in such amounts that an excess of hydroxyl groups will be present. The amount of hydroxy components that is to be used is gauged so that the desired hydroxyl number is reached. Moreover, the polyisocyanates can be reacted with the polyols in excess amounts, for example, and then this hydroxy-functional polyurethane prepolymer is esterified with (meth)acrylic acid or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

transesterified with (meth)acrylic acid esters in amounts such that hydroxyl groups are still present in the final product.

In general, it is possible to start with glycidyl-functional polyurethanes and to react the glycidyl groups with (meth) acrylic acid. The hydroxyl groups are then formed when the ring is opened in the oxirane group.

In order to introduce isocyanate groups into the (meth)acryloyl-functional polyurethanes, polyisocyanate, polyol, and hydroxy-functional (meth)acrylic acid esters can be used in such amounts that free isocyanate groups are still present in the final product. Thus, it is possible to react polyol with polyisocyanate in excess and then to react a portion of the remaining isocyanate groups with hydroxy-functional (meth)acrylic acid esters. It is also possible to react hydroxy-functional (meth)acrylic acid esters with polyisocyanates to form NCO-containing urethane compounds.

In addition, (meth)acryloyl-functional polyesters having at least one functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction are suitable as the A component. The functionalized polyesters can be prepared in a standard manner known to a person skilled in the art through condensation polymerization. For example, the standard polyols that are suitable for making polyesters, standard polycarboxylic acids or their anhydrides, and (meth)acrylic acid can be reacted with one other. The amount of (meth)acrylic acid groups can thereby be controlled so that the desired percentage of (meth)acryloyl groups is present in the final product. Another method is to prepare the hydroxy-functional polyesters in a standard manner from polyol and polycarboxylic acids, preferably from diols and dicarboxylic acids, and then to esterify the hydroxyl groups with (meth)acrylic acid, or to transesterify them with (meth)acrylic acid esters. The polyesters then already contain hydroxyl groups.

If the (meth)acryloyl-functional polyesters are to contain hydroxyl groups, this can also be accomplished by selecting a corresponding OH/COOH equivalent ratio for the esterification. In this case the hydroxyl groups have to be present in excess. If the (meth)acryloyl-functional polyesters contain isocyanate groups, the hydroxyl- and (meth)acryloyl-functional polyesters described above can be reacted with polyisocyanates, preferably diisocyanates, in excess.

In addition, (meth)acryloyl-functional epoxy compounds can be used as component A). These epoxy compounds can be prepared using a standard method known to a person skilled in the art. For example, they can be obtained through addition of (meth)acrylic acid to polyepoxies. For example, the customary aromatic and cycloaliphatic epoxy compounds based on bisphenol A as well as additional aliphatic and cycloaliphatic epoxy compounds can be used as the polyepoxies. The epoxy compounds preferably have an epoxy equivalent weight of no more than 1000. The (meth)acryloyl-functional epoxies prepared in this way contain the hydroxyl groups that result when the ring is opened in the epoxy group. If the (meth)acryloyl-functional epoxies are to contain isocyanate groups, the existing hydroxyl groups can be reacted with polyisocyanates, preferably diisocyanates, in excess.

The (meth)acryloyl-functional compounds that are described above and are suitable for component A) can be used individually or in combination. However, care must be taken to ensure that the various components do not contain any functional groups that can react with each other.

In principle, component B) of the coating compositions of the invention has the same binders with radically polymerizable double bonds – preferably in the form of (meth)acryloyl groups – as were described above for component A). However, the difference is that the additional functional

THIS PAGE BLANK (USPTO)

groups of these binders that are reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction are complementary with or reactive to the groups of component A) that are reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction, but are not reactive to the groups having radically polymerizable double bonds.

The A), B), and C) components can be functionalized, for example, in such a way that in addition to the radiation-curing mechanism, a crosslinking reaction is permitted between OH/NCO, blocked amine/NCO, blocked amine/epoxy group, carboxyl/epoxy group, and/or OH/anhydride group. A crosslinking mechanism between hydroxyl and isocyanate groups is preferred.

Especially preferred A) components are thus (meth)acryloyl-functional hydroxy-group-containing polyurethanes, poly(meth)acrylates, polyesters and/or polyepoxies. Especially preferred B) components are then (meth)acryloyl-functional isocyanate-group-containing polyurethanes, poly(meth)acrylates, polyesters, and polyepoxies.

An example of an especially preferred combination of component A) and component B) is present when (meth)acryloyl- and hydroxy-functional poly(meth)acrylates, polyurethanes, and/or polyepoxies are used as component A, and NCO-functional urethane compounds comprising polyisocyanates and hydroxy-functional (meth)acrylic acid esters are used as component B).

The acryloyl-functional radically polymerizable polymers and oligomers of components A) and B) may be present in combination with radically polymerizable reactive thinners – i.e. reactive, polymerizable liquid monomers. The reactive thinners are generally used in amounts of from 1 to 50 weight percent, preferably 5 to 30 weight percent, based on the total weight of the polymer, oligomer, and reactive thinner. The reactive thinners may be mono-, di-, or polyunsaturated. Examples of monounsaturated reactive thinners are: (meth)acrylic acid and its esters, maleic acid and its semiesters, vinyl acetate, vinyl ether, substituted vinyl ureas, styrene, and vinyl toluene. Examples of diunsaturated reactive thinners are: di(meth)acrylates such as alkylene glycol di(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-butane diol di(meth)acrylate, vinyl (meth)acrylate, allyl (meth)acrylate, divinyl benzene, dipropylene glycol di(meth)acrylate, hexane diol di(meth)acrylate. Examples of polyunsaturated reactive thinners are: glycerin tri(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, pentaerythrite tri(meth)acrylate, pentaerythrite tetra(meth)acrylate. The reactive thinners can be used individually or in a mixture. Diacrylates such as dipropylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, and/or hexane diol diacrylate are preferably used as the reactive thinners.

The acryloyl-functional radically polymerizable polymers or oligomers of components A) and B) can, if desired, also be used in combination with additional oligomeric and/or polymeric binders that are curable solely through radical polymerization by means of high-energy radiation and that do not have additional functional groups. These may be, for example, the customary radiation-curable polyesters, polyurethanes, poly(meth)acrylates and epoxy and melamine resins having radically polymerizable double bonds.

Component C) can also be contained in the coating compositions of the invention.

Component C of the coating compositions of the invention comprises compounds that contain functional groups that can react via an addition and/or condensation reaction with the functional reactive groups off components A) or B), but not with the (meth)acryloyl groups that are present. The relevant functional groups can be hydroxyl, isocyanate, blocked amino, carboxyl, anhydride, and/or epoxy groups. However, hydroxyl or isocyanate groups are preferred.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The compounds of component C) may be a various types. They may be high- or low-molecular-weight compounds. The standard polyester polyols, poly(meth)acrylate polyols, polycarbonate polyols, polyurethane polyols, and/or polyester urethane polyols that can be used in the coatings sector may be used, for example. However, low-molecular-weight polyfunctional alcohols having a molecular weight of, for example, 60 to 400 can also be used.

Polyisocyanates are additional compounds that can be used as component C). The polyisocyanate component can be any organic polyisocyanates having aliphatically, cycloaliphatically, araliphatically, and/or aromatically bound free isocyanate groups. They are liquid at room temperature or are liquefied by adding organic solvents. At 23°C, the polyisocyanates generally have a viscosity of 1 to 6000 mPas, preferably greater than 5 and less than 3000 mPas.

The polyisocyanates are preferably polyisocyanates or polyisocyanate mixtures having exclusively aliphatically and/or cycloaliphatically bound isocyanate groups having an average NCO functionality of 1.5 to 5, preferably 2 to 3.

Especially well suited are, for example, "coating polyisocyanates" based on hexamethylene diisocyanate, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (IPDI), and/or bis(isocyanatocyclohexyl)methane and the essentially known biuret-, allophanate-, urethane-, and/or isocyanurate-group-containing derivatives of these diisocyanates which, after having been prepared, are preferably purified of excess starting diisocyanate to a residual content of less than 0.5 weight percent by means of distillation.

Sterically hindered polyisocyanates, such as 1,1,6,6-tetramethylhexamethylene diisocyanate, 1,5-dibutylpentamethyl diisocyanate, p- or m-tetramethylxylylene diisocyanate, and the corresponding hydrogenated homologues are also well suited. The diisocyanates can also be converted to compounds having a higher functionality using a suitable method such as trimerization or reaction with water or trimethylolpropane.

Also suitable but less preferred are aromatic polyisocyanates. Examples are polyisocyanates based on 2,4-diisocyanatotoluene or mixtures thereof with 2,6-diisocyanatotoluene based on 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane as well as their trimerizates.

Additional compounds that can be used as component C) are polyepoxies, for example aromatic epoxies based on bisphenol A, but also glycidyl-functional polymers such as glycidyl-functional poly(meth)acrylate.

Also suitable for use as component C) are blocked polyamines, for example ketone- or aldehyde-blocked polyamines or diamines.

Also suitable for use as component C) are carboxyl-functional polyesters, polyurethanes, and/or poly(meth)acrylates as well as polyfunctional carboxylic acids.

The amounts of component A) and component B) can vary over wide ranges. For example, they can be present in a ratio of 10:90 to 90:10, preferably 30:70 to 70:30. These figures are based on the solids content of component A) and component B). It must be noted that the functional groups of component A) and component B) are present in quantities sufficient to ensure that in each case an equivalent ratio of OH:NCO, blocked amino group:NCO, blocked amino group:epoxy group, carboxy group:epoxy group, and OH:anhydride group of 1:4 to 4:1 is present, preferably 1:2 to 2:1. If component C) is also used, its functional groups must be included in similar manner.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The coating compositions of the invention may be water- or solvent-based. If the coating composition is in an aqueous base, measures must be taken to ensure that the binders will dilute in water. In order to achieve sufficient dilutability in water, emulsifiers are used, preferably nonionic emulsifiers.

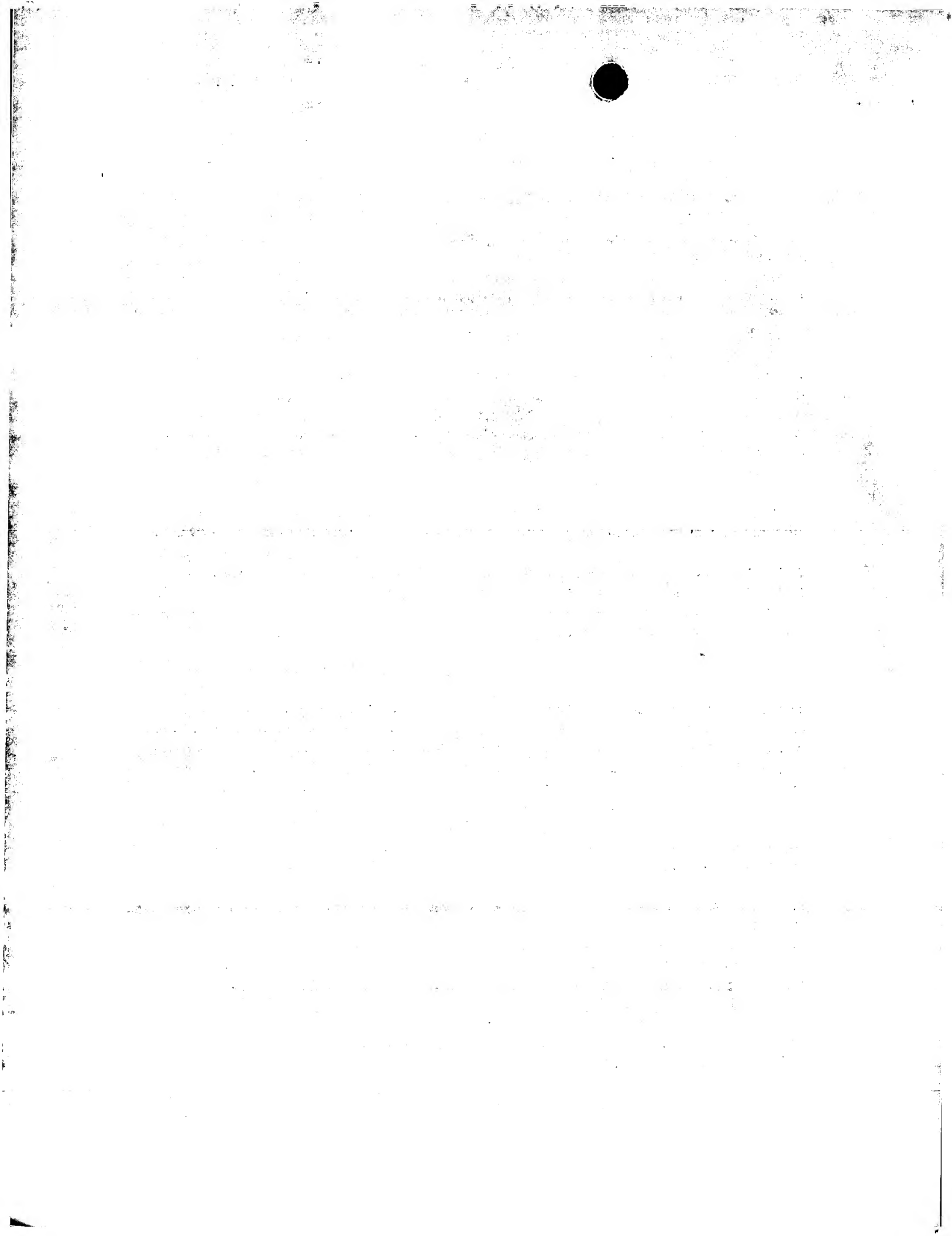
The coating compositions that in accordance with the invention are curable upon exposure to radiation contain photoinitiators. The effect of the high-energy radiation on the photoinitiators produces radicals, which initiate the crosslinking reaction. Suitable photoinitiators are those, for example, that absorb light in the wavelength range of 190 to 600 nm.

Example of photoinitiators for radically curing systems are benzoin and its derivatives, acetophenone and its derivatives, such as 2,2-diacetoxyacetophenone, benzophenone and its derivatives, thioxanthone and its derivatives, anthraquinone, 1-benzoylcyclohexanol, phosphoro-organic compounds such as acylphosphine oxides. The photoinitiators are used, for example, in amounts of from 0.1 to 7 weight percent, preferably from 0.5 to 5 weight percent, based on the total amount of radically polymerizable prepolymers, reactive thinners, and photoinitiators. The photoinitiators may be used individually or in combination. In addition, other synergistic components such as tertiary amines can be used.

The coating compositions of the invention can contain additional standard components used in formulating coatings. For example, they can contain standard coating additives. These additives are the additives that are customarily used in the paints and coatings sector. Examples of such additives are flow-improving agents such as those based on (meth)acrylic homopolymers or silicone oils, anti-scratching agents, anti-foaming agents, catalysts, adhesion improvers, rheology-affecting additives, thickeners, light protection agents. The additives are used in standard amounts familiar to a person skilled in the art.

The coating compositions of the invention can contain organic solvents and/or water. The solvents are the standard solvents used in paint/coatings technology. The solvents may be obtained from the preparation of the binders, or they are added separately. Examples of such solvents are mono- and polyfunctional alcohols such as propanol, butanol, hexanol; glycol ethers or esters such as diethylene glycol dialkyl ethers, dipropylene glycol dialkyl ethers, each having a C₁ to C₆ alkyl, ethoxypropanol, butyl glycol; glycols such as ethylene glycol, propylene glycol, and their oligomers; esters such as butyl acetate and amyl acetate, N-methylpyrrolidone; as well as ketones such as methyl ethyl ketone, acetone, cyclohexanone; aromatic or aliphatic hydrocarbons such as toluene, xylene, or linear or branched aliphatic C₆-C₁₂ hydrocarbons. When NCO-functional binders are used, the solvents that are used should preferably not contain any active hydrogen atoms.

Pigments and/or fillers can be contained in the coating compositions of the invention. These fillers are the standard fillers that can be used in the paint industry, and the pigments are organic or inorganic color- and/or effect-imparting corrosion and corrosion protecting pigments. Examples of inorganic or organic color pigments are titanium dioxide, micronized titanium dioxide, iron oxide pigments, carbon black, azo pigments, phthalocyanine pigments, quinacridone and pyrrololpyrrol pigments. Examples of effect-imparting pigments are: metal pigments such as those obtained from aluminum, copper, and other metals; interference pigments such as metal oxide-coated metal pigments, for example titanium-dioxide-coated or mixed-oxide-coated aluminum, coated mica, such as titanium-dioxide-coated mica, and graphite-effect pigments. Examples of fillers are silicon dioxide, aluminum silicate, barium sulfate, and talcum



Special coated transparent fillers may be advantageously contained in the coatings of the invention in addition to the other additives. Their purpose is to increase scratch-resistance. Such fillers may, for example, be micronized aluminum oxide or micronized silicon oxide. These transparent fillers are coated with compounds that contain UV-curable groups, for example acryl-functional silanes, and they are included in the curing process when the clearcoat is subjected to radiation curing. These fillers are available as commercial products such as those sold under the AKTISIL® trade name.

The coating compositions of the invention are used to produce a multiple-layer paint system used in the automotive sector – in particular in automotive refinishing. The invention therefore also relates to the use of the coating compositions in a process to produce a multilayer coating system. The coating compositions can be used in this process as fillers, basecoats, clearcoats, and/or single-layer topcoats. They are preferably used as fillers, clearcoats, or pigment-containing single-layer topcoats.

With the coating compositions of the invention, component A) and component B) must be stored separately in order to prevent a crosslinking reaction from occurring prematurely. Depending on the type of reactive groups that are present, component C) can be stored together with component A) or component B). The separately stored components, optionally including pigments, fillers, and standard paint additives, are mixed together thoroughly just before being applied. The mixture can then be adjusted to the correct spray viscosity using organic solvents and/or water.

Application of the coatings of the invention can be performed in a multi-coat process on a substrate that may be precoated. Preferred substrates are metal or plastic substrates. The substrates may be coated with standard primer or other intermediate layers such as those that are used for multiple-coat painting in the automotive sector. Application of the multiple-layer paint structure is accomplished using standard methods, preferably by spraying. If damaged areas are extremely small, the coating composition of the invention can be applied using a touch-up brush.

The coating compositions of the invention are cured by means of high-energy radiation, preferably by means of UV radiation. The preferred UV radiation sources have emissions in the wavelength range from 180 to 420 nm, in particular from 200 to 400 nm. Examples of such UV radiation sources are optionally doped mercury high-pressure, medium-pressure, and low-pressure emitters, gas discharge lamps such as xenon low-pressure lamps, pulsed and unpulsed UV lasers, UV point-source emitters such as UV-emitting diodes, and black light lamps. The radiation is preferably produced using pulsed UV radiation. In this case, so-called high-energy electron strobe units (referred to for short as UV strobe lamps) as especially preferred for use as the radiation source.

Preferred UV strobe lamps emit light at a wavelength of from 200 to 900 nm. The UV strobe lamps preferably contain a plurality of strobe tubes, preferably quartz glass tubes filled with an inert gas such as xenon. The UV strobe lamps should produce a light intensity of at least 10 megalux, preferably from 10 to 80 megalux, per strobe discharge at the surface of the coating that is to be cured. The energy per strobe discharge should preferably be from 1 to 10 kjoules. The UV strobe lamps are preferably portable units that can be positioned directly in front of a damaged area that is to be repaired. Depending on circumstances, one or more UV strobe lamps can be used. UV strobe lamps suitable for use are described, for example, in WO-A-9411123 and in EP-A-525 340. UV strobe lamps are commercially available.

The drying or curing of the applied coating compositions can be accomplished by means of a plurality of strobe discharges following one another in time. Preferably, 1 to 40 strobe discharges

THIS PAGE BLANK (USPTO)

are triggered in sequence. The distance from the UV strobe lamp to the substrate surface that is to be exposed to the radiation can be from 5 to 70 cm, for example, depending on the lamp type and lamp power. The UV lamps can be shielded to prevent the escape of radiation, for example by using a appropriately designed protective housing around the portable lamp unit, or with the aid of other safety measures known to a person skilled in the art.

The length of total exposure is in the range of a few seconds, for example in the range of from 1 millisecond to 600 seconds, preferably 4 to 320 seconds, depending on the number of strobe discharges selected. The strobe discharges can be triggered, for example, every four seconds. The UV strobe lamps are ready to use at any time – in other words, they do not require a warm-up time, and they can be turned off between two curing or irradiation operations that are not closely spaced in time without having to lose time in the curing phase when a new irradiation process begins.

When the coatings are irradiation with UV radiation, in particular using UV strobe lamps, the temperatures that are generally produced on the coating can result in curing or partial curing by means of the additional crosslinking mechanism.

In order to cure the coating compositions by means of the additional crosslinking mechanism, the coatings can be left at room temperature following the irradiation process so that they can cure completely – for example for 16 to 24 hours. However, complete curing can also be accomplished at higher temperatures, for example 30 to 120°C, preferably 40 to 80°C. Complete curing can be accomplished using conventional methods, such as in a heated booth, or by means of IR radiation. Depending on the curing temperature, curing times of, for example, 10 to 60 minutes are possible.

If the coating compositions of the invention are used as fillers, they can be applied to precoated or pretreated substrates. However, they can also be applied to old paint surfaces. For example, they can be applied to standard solvent-based or water-based fillers, primers, adhesive primers, or additional intermediate layers such as those that are typically encountered in automotive painting.

If the coating compositions of the invention are used as clearcoats in a multiple-coating system, the clearcoat can be applied to a solvent- or water-based basecoat.

If the coating compositions of the invention are used as pigment-containing topcoats, they can be applied on standard solvent- or water-based fillers.

Depending on the given application, a ventilation phase may follow application. This phase may, for example, be from 5 to 60 minutes in length. The time that is selected will depend, for example, on the paint system (solvent-based or water-borne) and on the layer thickness. Following ventilation, the coating is exposed to UV radiation and the further curing described above can be performed thereafter.

The coatings of the invention can be used alone in a multi-layer system only for a filler, basecoat, clearcoat, or a topcoat layer. However, they can be used in a multilayer system simultaneously for a number of different coating layers. In this case, the use of radiation to cure the individual layers can be done at different radiation intensities and different radiation durations for each layer, and a different number of strobe discharges can be used for each layer individually or for two or more layers together. In the latter case, a brief intermediate curing step, for example, intermediate radiation with one to two strobe discharges, can be performed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The coating compositions of the invention produce good coatings characterized by high scratch resistance and good resistance to chemicals, gasoline, and solvents. The coatings do not exhibit cracking, which suggests that curing is uniform. Adhesion between the layers is very good, in particular the adhesion of clearcoats of the invention to conventional and water-based coatings.

The coating compositions of the invention can be advantageously used in automotive painting applications, in particular in automotive refinishing such as that used to repair vehicle parts, small damaged areas, or for spot repair. However, they can also be used to repair paintwork in factory production facilities.

Example

Preparation of an Acryloyl- and NCO-Functional Binder

(Component A)

667 parts by weight isophorone diisocyanate isocyanurate were mixed with 378 parts by weight Solvesso® 100 in a 2-liter 3-neck flask equipped with a stirrer, thermometer, and dispensing funnel. Once the polyisocyanate was dissolved, 13 parts by weight neopentyl glycol was added. The mixture was then heated to 80°C and held at 80°C until an NCO number of 10 was reached. Then 0.8 parts by weight methylhydroquinone was added. A mixture of 198 parts by weight butane diol monoacrylate and 0.1 parts by weight dibutyl tin dilaurate was added dropwise at 80°C over a period of 30 minutes. The mixture was then held at 80°C until an NCO number of 4 was reached.

The resulting product was a colorless, viscous liquid having a solids contents of 69.4% (1 h at 125°C), an NCO equivalent weight of 735 g solid resin, and an acryloyl equivalent weight of 640 g solid resin.

Preparation of Clearcoat of the Invention

The following components were mixed together and homogenized for several minutes using a high-speed stirrer.

29.0 parts by weight	of the acryloyl- and NCO-functional binder prepared as described above
53.0 parts by weight	of a standard commercially available acryloyl- and OH-functional acrylate resin (Jägalux®UV 5154 B)
0.3 parts by weight	of a standard commercially available leveling agent
2.0 parts by weight	of a standard commercially available photoinitiator (Irgacur 184)
33.0 parts by weight	butyl acetate
0.4 parts by weight	of a standard commercially available light protection agent (HALS type)
0.2 parts by weight	of a standard commercially available UV absorber

The clearcoat prepared in this way was applied in a conventional manner to a filler- and water-based paint-coated sheet metal panel to produce a resulting dry film thickness of 60 µm.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Following a ventilation period of 10 minutes at room temperature, the clearcoat was subjected to radiation from a UV strobe lamp (3500 Ws). It was exposed to 20 strobe discharges (about 80 s). It was then cured further for an additional 10 minutes at 60°C.

The resulting coating did not exhibit any cracking. Adhesion on the water-based paint was very good, even after being subjected to a moist heat test.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

What is claimed is:

1. A coating composition that is curable by means of high-energy radiation, **wherein** said coating compositions contains
 - A) one or more compounds having radically polymerizable double bonds and also containing at least one additional functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction,
 - B) one or more compounds having radically polymerizable double bonds and also containing at least one additional functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction, and where the additional reactive functional group is complementary to or reactive with the additional reactive functional groups of the A) component,
 - C) optionally at least one monomeric, oligomeric, and/or polymeric compound having at least one functional group that is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction with the functional groups of the A) or B) component that are present in addition to the radically polymerizable double bonds.
 - D) one or more photoinitiators, and
 - E) optionally solvents, water, pigments, and/or fillers, and standard coating additives.where component A) and component B) are different from each other, and component C) does not contain any radically polymerizable double bonds.
2. The coating composition of claim 1, wherein in the compounds of component A) and/or B) are (meth)acryloyl-functional oligomeric and/or polymeric compounds based on poly(meth)acrylate, polyurethane, polyester, polyesterurethane, and/or epoxy resin having an average molecular weight of 800 to 10,000 and having at least two polymerizable double bonds in the form of (meth)acryloyl groups contained in the molecule.
3. The coating composition of one of claims 1 or 2, wherein the A), B), and C) components are functionalized in such a way that in addition to radiation curing, a crosslinking of the components occurs as the result of reaction between a hydroxyl group and an isocyanate group, a blocked amine and an isocyanate group, a blocked amine and an epoxy group, a carboxyl group and an epoxy group, and/or a hydroxyl group and an anhydride group, and the ratio of said groups to one another is from 1:4 to 4:1.
4. The coating composition of 1 of claims 1 to 3, wherein the compounds of component A) are oligomeric and/or polymeric (meth)acryloyl-functional hydroxyl-group-containing polyurethanes, poly(meth)acrylates, polyesters, and/or polyepoxies having hydroxyl numbers of from 20 to 200 mg KOH/g, and the compounds of component B) are oligomeric and/or polymeric (meth)acryloyl-functional isocyanate-group-containing polyurethanes, poly(meth)acrylates, polyesters, and/or polyepoxies having an NCO content of 2–30 weight percent.
5. The coating composition of one of claims 1 to 4, wherein the A) and B) components are present in combination with radically polymerizable reactive thinners and the amount of reactive thinner is 1 to 50 weight percent based on the total weight of polymer, oligomer, and reactive thinner.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. The coating composition of one of claims 1 to 5, wherein the compounds of component C) are polyisocyanates that have a viscosity of from 1 to 6000 mPas and an average NCO functionality of 1.5 to 5.
7. The coating composition of one of claims 1 to 6, wherein the compounds of component C are polyester polyols, poly(meth)acrylate [polyols]¹, polyurethane polyols, and/or polycarbonate polyols having a hydroxyl number of from 20 to 250 mg KOH/g.
8. The use of the coating composition of one of claims 1 to 7 in a process for preparing multilayer coatings in which the coating compositions are used as fillers, basecoats, clearcoats, and/or pigment-containing single-layer topcoats.
9. The use of the coating composition of one of claims 1 to 7 for automotive refinishing.

¹ Translator's note: A hyphen appears to be missing from the German after "Poly(meth)acrylat." As it stands now, poly(meth)acrylate is enumerated as one of the compounds of component C, but not poly(meth)acrylate polyols.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Additional sheet in International Search Report:

...

A	<p>DE 36 28 124 A (HERBERTS GMBH)</p> <p>MARCH 3, 1988 (1988-03-03)</p> <p>referred to in the application</p> <p>Page 3, line 5 – line 25</p> <p>Page 9, line 30- – page 11, line 40</p> <p>Claims</p> <p>_____</p>	1-6
---	---	-----

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 4/00, 4/06, 175/14, C08F 290/14, 290/06, 220/26		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/55785
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. November 1999 (04.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02780		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 1999 (22.04.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 18 735.1 27. April 1998 (27.04.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FLOSBACH, Carmen [DE/DE]; Marpe 41, D-42287 Wuppertal (DE). LÖFFLER, Helmut [DE/DE]; Gottfried-Keller-Str. 2-4, D-50321 Brühl (DE). MAAG, Karin [DE/DE]; Am Heidwinkel 7c, D-45721 Haltern (DE).			
(74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).			

(54) Title: RADIATION-CURABLE COATINGS AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: STRALUNGSHÄRTBARE BESCHICHTUNGSMITTEL UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to radiation-curable coatings containing A) one or more compounds which present free-radical polymerisable double bonds and in addition contain at least one more functional group which is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction; B) one or more compounds which present free-radical polymerisable double bonds and in addition have at least one first functional group which is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction and complementary or reactive in relation to the additional reactive functional groups of component A; C) possibly at least one monomer, oligomer and/or polymer compound with at least one functional group which is reactive, in the sense of an addition and/or condensation reaction, with the functional groups present in addition to the free-radical polymerisable double bonds in component A) or component B); D) one or more photo-initiators and E) possibly solvents, water, pigments and/or fillers, as well as standard coating additives. Component A) and component B) are different from each other and component C) does not contain any free-radical polymerisable double bonds. The invention also relates to the use of the coatings in a method for producing multilayer coatings, especially for use in vehicle refinishing.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Beschichtungsmittel, welche A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A) ist, C) gegebenenfalls mindestens eine monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe, D) ein oder mehrere Photoinitiatoren sowie E) gegebenenfalls Lösemittel, Wasser, Pigmente und/oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, enthält, wobei Komponente A) und Komponente B) verschieden voneinander sind und Komponente C) keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen enthält. Die Erfindung betrifft die Verwendung der Beschichtungsmittel in einem Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, besonders im Bereich der Fahrzeugreparaturlackierung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Strahlungshärtbare Beschichtungsmittel und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Mehrschichtlackierung auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung.

10

Es ist bereits bekannt, in der Fahrzeuglackierung mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel einzusetzen. Man nutzt auch hier die Vorteile strahlenhärter Beschichtungsmittel, wie z.B. die sehr kurzen Härungszeiten, die geringe Lösemittelemission der Beschichtungsmittel sowie die gute Härte der daraus erhaltenen Beschichtungen.

15

So beschreibt die DE-A-196 35 447 ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Reparaturlackierung, wobei als Klarlack bzw. pigmentierter Decklack ein Beschichtungsmittel appliziert wird, daß ausschließlich durch UV-Strahlung radikalisch polymerisierbare Bindemittel enthält.

20

In der EP-A-0 000 407 werden strahlenhärtbare Überzugsmittel beschrieben auf der Basis eines mit Acrylsäure veresterten OH-funktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung, eines Photoinitiators und eines Polyisocyanates.

25

Weiterhin beschreibt die US-A-4 668 529 ein mittels UV-Strahlung härtpbares 1K-Füllerbeschichtungsmittel für die Reparaturlackierung. Als UV-härtbare Bindemittelkomponenten werden Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacyrat eingesetzt. Zusätzlich ist ein Epoxidharz auf der Basis eines Bisphenol A-Diglycidylethers enthalten.

30

In der noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung P 197 09 560 wird ein Klarlackbeschichtungsmittel für die Fahrzeuglackierung beschrieben, welches mittels

energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel und zusätzlich ein durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbares Bindemittelsystem, das frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ist, enthält.

5 Weiterhin wird in der WO-A-98/00456 ein Bindemittelsystem genannt, welches OH-, NH₂-, COOH-, NCO- oder epoxyfunktionelle Verbindungen mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung, Photoinitiatoren und ein Bindemittelsystem auf der Basis Polyacrylat- und/oder Polyesterpolyol mit Melaminharz oder mit gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten oder auf der Basis
10 carboxyl-, anhydrid- oder aminofunktioneller Polyester und/oder Polyacrylate mit epoxyfunktionellen Polyestern und/oder Polyacrylaten enthält.

Die DE-A-28 09 715 beschreibt mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel auf der Basis einer NCO-funktionellen Urethanverbindung, hergestellt aus einem
15 Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure und einem Polyisocyanat, und auf der Basis einer polyfunktionellen Hydroxylverbindung.

Die genannten mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel des Stands der Technik bzw. die daraus formulierten Beschichtungsmittel ergeben
20 Überzüge, die noch in mehrfacher Hinsicht verbesserungsbedürftig sind. Die Überzüge zeigen Schwächen bezüglich Kratzfestigkeit, Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit sowie Schleifbarkeit. Sie erfüllen nicht in allen Punkten die Anforderungen, die in der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung, an einen Mehrschichtaufbau gestellt werden.
25 Insbesondere kommt es bei den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmitteln durch den Härtingsprozeß zu einem Volumenschrumpf der aufgetragenen Beschichtung, was zu Spannungen und Rißbildung im Film führt. Es kommt zu Enthäftungserscheinungen zum Untergrund. Das Problem der Rißbildung kann zwar mit den bekannten Beschichtungsmitteln, die zusätzlich zu den
30 strahlenhärtbaren Bindemitteln noch weitere chemisch vernetzende Bindemittelkomponenten enthalten, gemindert werden, eine zufriedenstellende Lösung bezüglich der Rißbildung und der unzureichenden Zwischenschichthäftung ist jedoch

noch nicht gegeben.

Aufgabe der Erfindung war es, Beschichtungsmittel auf der Basis von mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemitteln zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung bereitzustellen, welche Überzüge mit sehr guter Chemikalien-, Benzin- und Lösemittelbeständigkeit, hoher Kratzfestigkeit sowie guter und rascher Schleifbarkeit ergeben und welche bezüglich dieser Eigenschaften den Anforderungen an eine Mehrschichtlackierung auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturalackierung genügen. Die Überzüge sollen außerdem frei sein von Rißbildungen und eine gute Haftung zum Untergrund aufweisen. Weiterhin sollen sie ein einwandfreies optisches Aussehen zeigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein mittels energiereicher Strahlung härtbares Beschichtungsmittel, enthaltend

- A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten,
- B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv ist gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A),
- C) gegebenenfalls mindestens eine monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe,

- D) ein oder mehrere Photoinitiatoren sowie
- E) gegebenenfalls Lösemittel, Wasser, Pigmente und/oder Füllstoffe sowie
5 lackübliche Additive.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel basieren auf einem kombinierten Vernetzungsmechanismus aus mittels energiereicher Strahlung ausgelöster radikalischer Polymerisation und einer weiteren Vernetzungsreaktion über eine
10 Additions- und/oder Kondensationsreaktion. Die mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittel tragen deshalb neben den radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Gruppen noch zusätzliche im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive Gruppen. Die Komponente B) trägt dabei die zur Komponente A) komplementären bzw. reaktiven Gruppen. Es können dabei
15 jeweils auch verschiedenartige funktionelle Gruppen in einer Komponente vorhanden sein, sofern Verträglichkeit besteht.

Mit der Komponente C) steht eine weitere reaktive Komponente zur Verfügung, welche im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive
20 funktionelle Gruppen enthält, welche mit den neben den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen zusätzlich vorliegenden funktionellen Gruppen von Komponente A) oder B) reagieren können. Die Komponente C) enthält keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen.

25 Die im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen von Komponente A), B) und C) müssen so ausgewählt werden, daß sie nicht reaktiv sind mit den die polymerisierbaren Doppelbindungen tragenden Gruppen von Komponente A) und B).

30 Bei den im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A), B) und C) kann es sich um Hydroxyl-, Isocyanat-, Amino- Anhydrid-, Carboxyl- oder Epoxidgruppen handeln. Im Falle von

Aminogruppen müssen diese aufgrund ihrer Reaktivität mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen in blockierter Form, z.B. mit Ketonen oder Aldehyden blockiert, vorliegen.

5 Bei der Komponente A) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel handelt es sich um Verbindungen mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. Bevorzugt liegen in diesen Verbindungen die radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen vor. (Meth)acryloyl bzw. (Meth)acryl bedeuten hier und im folgenden Acryloyl und/oder
10 Methacryloyl bzw. Acryl und/oder Methacryl. Bevorzugt sind mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen im Molekül enthalten, beispielsweise 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 (Meth)acryloylgruppen.

Bei der Komponente A) kann es sich um (meth)acryloylfunktionelle oligomere
15 und/oder polymere Verbindungen auf Poly(meth)acrylat-, Polyurethan-, Polyester-, Polyesterurethan- und/oder Epoxidharzbasis handeln. Die zahlenmittlere Molmasse dieser Verbindungen kann beispielsweise bei 300 bis 10000, bevorzugt 800 bis 10000 liegen. Die (meth)acryloylfunktionellen Verbindungen enthalten mindestens eine
20 funktionelle Gruppe. Die reaktive funktionelle Gruppe kann ausgewählt sein aus einer Hydroxyl-, Isocyanat-, Epoxid-, Anhydrid-, Carboxyl- oder einer blockierten Aminogruppe.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den reaktiven Gruppen um Hydroxyl- oder
25 Isocyanatgruppen. Werden hydroxyfunktionelle (meth)acryloylgruppenhaltige Verbindungen als Komponente A) eingesetzt, so können diese Verbindungen beispielsweise eine OH-Zahl von 20 bis 200, bevorzugt 30 bis 150, aufweisen. Werden isocyanatfunktionelle (meth)acryloylgruppenhaltige Verbindungen als
Komponente A) eingesetzt, so können diese Verbindungen einen NCO-Gehalt von
30 beispielsweise 2 - 30 Gew.-% aufweisen.

Die bevorzugt radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen in Form von

(Meth)acryloylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente A) können nach üblichen Methoden beispielsweise durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden, glycidylfunktionellen Polyestern, Polyurethanen und/oder Poly(meth)acrylaten mit (Meth)acrylsäure erhalten werden. Diese und weitere Herstellungsmethoden sind in der Literatur beschrieben und dem Fachmann bekannt.

(Meth)acryloylfunktionelle Poly(meth)acrylate können beispielsweise aus glycidylfunktionellen Poly(meth)acrylaten durch Umsetzung mit (Meth)acrylsäure unter Öffnung des Oxiranringes hergestellt werden.

Erfindungsgemäß sollen die (meth)acryloylfunktionellen Poly(meth)acrylate weitere reaktive funktionelle Gruppen enthalten. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Hydroxyl- oder Isocyanatgruppen. Die wie vorstehend beschrieben hergestellten Poly(meth)acrylate enthalten bereits Hydroxylgruppen, die bei der Öffnung des Oxiranringes entstanden sind.

Eine andere Möglichkeit Hydroxylgruppen in die (meth)acryloylfunktionellen Poly(meth)acrylate einzuführen, besteht darin, als Ausgangsprodukte hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylate einzusetzen und die Hydroxylgruppen mit (Meth)acrylsäure zu verestern bzw. mit (Meth)acrylsäurealkylestern, wie z.B. (Meth)acrylsäuremethyl-, ethyl- oder propylestern, umzuestern, und zwar in solchen stöchiometrischen Mengen, daß im Endprodukt noch freie Hydroxylgruppen vorliegen. Bei dieser Herstellungsmethode liegen dann im Endprodukt Hydroxyl- und (Meth)acryloylgruppen vor.

Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Poly(meth)acrylate Isocyanatgruppen enthalten, dann besteht die Möglichkeit, die bei der Herstellung durch Öffnung des Oxiranringes bzw. durch Copolymerisation mit hydroxyfunktionellen (Meth)acrylaten entstandenen Hydroxylgruppen mit Polyisocyanaten, bevorzugt mit Diisocyanaten, im Überschuß umzusetzen. Als Diisocyanate sind beliebige organische aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate einzeln oder in Kombination einsetzbar. Es kann sich beispielsweise auch um sterisch gehinderte Diisocyanate und Ether- oder

Estergruppen enthaltende Diisocyanate handeln. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylen-diisocyanat, 2,6-Toluylen-diisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-(4-isocyanato-phenyl)-methan, Norbonendiisocyanat, 4,4-Diisocyanato-diphenylether, 1,5-Dibutylpentamethylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 2,3-Bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexylcyclohexan, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat, und/oder 2,6-Diisocyanatomethyl-capronat.

Bevorzugt eingesetzt werden aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 6 bis 16 C-Atomen, die in alpha-Stellung zur NCO-Gruppe eine oder zwei lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen enthalten. Das Grundgerüst kann aus einem aromatischen oder alicyclischen Ring oder aus einer aliphatischen linearen oder verzweigten C-Kette mit 1 bis 12 C-Atomen bestehen. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethylendiisocyanat, 1,5-Dibutyl-pentamethylendiisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat, p- und m-Tetramethylxylylendiisocyanat und/oder die entsprechenden hydrierten Homologen. Es ist jedoch auch möglich anstelle der Diisocyanate höherfunktionelle Isocyanate einzusetzen. Beispielsweise können die Biuret-, Isocyanurat- oder Urethangruppen aufweisenden Derivate der oben genannten Diisocyanate eingesetzt werden.

Als Komponente A) sind ebenfalls (meth)acryloylfunktionelle oligomere und/oder polymere Urethanverbindungen mit mindestens einer weiteren funktionellen im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppe einsetzbar. Diese Polyurethane werden in üblicher dem Fachmann bekannter Weise hergestellt. Beispielsweise können sie erhalten werden, indem zunächst (meth)acryloylfunktionelle

Polyurethane in üblicher Weise, beispielsweise durch Umsetzung von Polyolen mit Polyisocyanaten und hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern hergestellt werden. Bei den Polyolen handelt es sich beispielsweise um die üblichen zur Herstellung von Polyurethanen einsetzbaren Polyhydroxyverbindungen. Beispiele für solche Polyole sind Polyester-, Polyurethan-, Polyesterurethan-, Polyacrylat-, Polyether- und Polycarbonatpolyole. Als Polyole sind auch niedermolekulare mehrwertige Alkohole beispielsweise mit einer Molmasse von 60 bis 400 einsetzbar. Beispiele hierfür sind Butandiol-1,4, Pentandiol-1,6, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Trimethylolpropan.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind vorstehend bereits genannt worden. Beispiele für hydroxyfunktionelle (Meth)acrylsäureester sind Hydroxymethyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Butandiolmonoacrylat.

Als Komponente A) sind auch (meth)acryloylfunktionelle Urethanverbindungen einsetzbar, bei denen es sich um Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten und hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern handelt.

Um die (meth)acryloylfunktionellen Polyurethane mit weiteren funktionellen Gruppen zu versehen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Um Hydroxylgruppen einzuführen ist es z.B. möglich, die vorstehend genannten Ausgangsprodukte, Polyisocyanat, Polyol und hydroxyfunktioneller (Meth)acrylsäureester, in solchen Mengen einzusetzen, daß ein Überschuß an Hydroxylgruppen vorliegt. Die einzusetzende Menge an Hydroxykomponenten ist dann so zu bemessen, daß die gewünschte Hydroxylzahl erreicht wird. Weiterhin können beispielsweise die Polyisocyanate mit den Polyolen im Überschuß umgesetzt werden und anschließend wird dieses OH-funktionelle Polyurethanprepolymer mit (Meth)acrylsäure verestert oder mit (Meth)acrylsäureestern umgeestert und zwar in einem solchen Verhältnis, daß im Endprodukt noch Hydroxylgruppen vorhanden sind.

Generell besteht auch die Möglichkeit, von glycidylfunktionellen Polyurethanen auszugehen und die Glycidylgruppen mit (Meth)acrylsäure umzusetzen. Bei der

Ringöffnung der Oxirangruppe entstehen dann die gewünschten Hydroxylgruppen.

Um in die (meth)acryloylfunktionellen Polyurethane Isocyanatgruppen einzuführen, können beispielsweise Polyisocyanat, Polyol und hydroxyfunktionelle (Meth)acrylsäureester in solchen Mengen eingesetzt werden, daß im Endprodukt noch freie Isocyanatgruppen vorliegen. So ist es möglich, Polyol mit Polyisocyanat im Überschuß umzusetzen und anschließend einen Teil der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern umzusetzen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, hydroxyfunktionelle (Meth)acrylsäureester mit Polyisocyanaten zu NCO-haltigen Urethanverbindungen umzusetzen.

Als Komponente A) geeignet sind weiterhin (meth)acryloylfunktionelle Polyester mit mindestens einer weiteren funktionellen im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppe. Die funktionalisierten Polyester können in üblicher dem Fachmann bekannter Weise hergestellt durch Polykondensation hergestellt werden. Beispielsweise können für die Polyesterherstellung geeignete übliche Polyole, übliche Polycarbonsäuren, bzw. deren Anhydride und (Meth)acrylsäure miteinander umgesetzt werden. Die Menge an (Meth)acrylsäure muß dabei so gewählt werden, daß der gewünschte Anteil an (Meth)acryloylgruppen im Endprodukt enthalten ist. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit besteht darin, in üblicher Weise aus Polyolen und Polycarbonsäuren, bevorzugt aus Diolen und Dicarbonsäuren OH-funktionelle Polyester herzustellen und die Hydroxylgruppen anschließend mit (Meth)acrylsäure zu verestern oder mit (Meth)acrylsäureestern umzuestern. Desweiteren besteht die Möglichkeit, von glycidylfunktionellen Polyestern auszugehen und die Glycidylgruppen mit (Meth)acrylsäure umzusetzen. Die Polyester enthalten dann bereits Hydroxylgruppen.

Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Polyester Hydroxylgruppen enthalten, so kann das auch über eine entsprechende Wahl des OH/COOH-Äquivalentverhältnisses bei der Veresterung geschehen. Die Hydroxylgruppen müssen dann im Überschuß vorliegen. Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Polyester Isocyanatgruppen enthalten, so können die vorstehend beschriebenen OH- und

(meth)acryloylfunktionellen Polyester mit Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten, im Überschuß umgesetzt werden.

Weiterhin sind als Komponente A) auch (meth)acryloylfunktionelle
5 Epoxidverbindungen einsetzbar. Diese Epoxidverbindungen können in üblicher dem Fachmann bekannter Weise hergestellt werden. Beispielsweise können sie durch Addition von (Meth)acrylsäure an Polyepoxide erhalten werden. Als Polyepoxide kommen dabei z.B. die üblichen aromatischen Epoxidverbindungen auf der Basis Bisphenol A sowie weitere aliphatische und cycloaliphatische Epoxidverbindungen in
10 Frage. Die Epoxidverbindungen haben bevorzugt ein Epoxidäquivalentgewicht von maximal 1000. Die so hergestellten (meth)acryloylfunktionellen Epoxide enthalten bei der Ringöffnung der Epoxidgruppe entstandene Hydroxylgruppen. Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Epoxide Isocyanatgruppen enthalten, können die vorhandenen Hydroxylgruppen mit Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten im
15 Überschuß umgesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen für die Komponente A) geeigneten (meth)acryloylfunktionellen Verbindungen können jeweils einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die verschiedenen
20 Komponenten keine miteinander reaktiven funktionellen Gruppen enthalten.

Bei der Komponente B) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel handelt es sich vom Prinzip her um die gleichen Bindemittel mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, bevorzugt in Form von (Meth)acryloylgruppen, wie sie vorstehend
25 für die Komponente A) beschrieben wurden. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß die weiteren funktionellen im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppen dieser Bindemittel komplementär bzw. reaktiv sind zu den im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppen der Komponente A), jedoch nicht reaktiv sind gegenüber den
30 Gruppen mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen.

Die Komponenten A), B) und C) können beispielsweise so funktionalisiert werden;

daß neben dem strahlenhärtenden Vernetzungsmechanismus eine Vernetzungsreaktion zwischen OH/NCO, blockiertem Amin/NCO, blockiertem Amin/Epoxidgruppe, Carboxyl-/Epoxidgruppe und/oder OH/Anhydridgruppe ermöglicht wird. Bevorzugt ist ein Vernetzungsmechanismus zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen.

5
Besonders bevorzugte Komponenten A) sind somit (meth)acryloylfunktionelle Hydroxylgruppen enthaltende Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyester und/oder Polyepoxide. Besonders bevorzugte Komponenten B) sind dann (meth)acryloylfunktionelle Isocyanatgruppen enthaltende Polyurethane,
10 Poly(meth)acrylate, Polyester und Polyepoxide.

Ein Beispiel für eine besonders bevorzugte Kombination von Komponente A) und Komponente B) liegt vor, wenn als Komponente A) (meth)acryloyl- und hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylate, Polyurethane und/oder Polyepoxide und als
15 Komponente B) NCO-funktionelle Urethanverbindungen aus Polyisocyanaten und hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden.

Die acryloylfunktionellen radikalisch polymerisierbaren Poly- und Oligomere der Komponenten A) und B) können in Kombination mit radikalisch polymerisierbaren
20 Reaktivverdünnern, d.h. reaktiven polymerisierbaren flüssigen Monomeren, vorliegen. Die Reaktivverdünner werden im allgemeinen in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Poly- und Oligomer und Reaktivverdünner, eingesetzt. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Beispiele für monoungesättigte Reaktivverdünner sind:
25 (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Styrol, Vinyltoluol. Beispiele für diungesättigte Reaktivverdünner sind: Di(meth)acrylate wie Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol, Dipropylenglykol-
30 di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat. Beispiele für polyungesättigte Reaktivverdünner sind: Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat. Die Reaktivverdünner

können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Diacrylate wie z.B. Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und/oder Hexandioldiacrylat eingesetzt.

5 Die acryloylfunktionellen radikalisch polymerisierbaren Poly- und Oligomere der Komponenten A) und B) können gegebenenfalls auch in Kombination mit weiteren ausschließlich durch radikalische Polymerisation mittels energiereicher Strahlung härtbaren oligomeren und/oder polymeren Bindemitteln ohne weitere funktionelle
10 strahlenhärtbare Polyester, Polyurethane, Poly(meth)acrylate und Epoxid- und Melaminharze mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen.

In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln kann gegebenenfalls die Komponente C) enthalten sein.

15 Bei der Komponente C) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel handelt es sich um Verbindungen, die funktionelle Gruppen enthalten, welche im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion mit den funktionellen reaktiven Gruppen von Komponente A) oder B), nicht jedoch mit den vorliegenden
20 (Meth)acryloylgruppen reagieren können. Bei den in Frage kommenden funktionellen Gruppen kann es sich um Hydroxyl-, Isocyanat-, blockierte Amino-, Carboxyl-, Anhydrid- und/oder Epoxidgruppen handeln. Bevorzugt handelt es sich jedoch um Hydroxyl- oder Isocyanatgruppen.

25 Die Verbindungen der Komponente C) können verschiedener Natur sein. Es kann sich um höhermolekulare oder niedermolekulare Verbindungen handeln. In Frage kommen beispielsweise auf dem Lackgebiet einsetzbare übliche Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyurethanpolyole und/oder Polyesterurethanpolyole. Es können jedoch auch niedermolekulare mehrwertige
30 Alkohole mit einer Molmasse von beispielsweise 60 bis 400 eingesetzt werden.

Weitere als Komponente C) einsetzbare Verbindungen sind Polyisocyanate. Bei der

Polyisocyanatkomponente kann es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen freien Isocyanatgruppen handeln. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig oder durch Zusatz organischer Lösemittel verflüssigt. Die Polyisocyanate weisen bei 23°C im
5 allgemeinen eine Viskosität von 1 bis 6000 mPas, vorzugsweise über 5 und unter 3000 mPas auf.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch
10 gebundenen Isocyanatgruppen mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 5, bevorzugt 2 bis 3.

Besonders gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan
15 (IPDI) und/oder Bis(isocyanatocyclohexyl)-methan und die an sich bekannten Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate, die im Anschluß an ihre Herstellung, vorzugsweise durch Destillation vom überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind.

Ebenfalls sehr gut geeignet sind sterisch behinderte Polyisocyanate, wie z.B. 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethylen-diisocyanat, 1,5-Dibutyl-penta-methyldiisocyanat, p- oder m-Tetramethylxylylen-diisocyanat und die entsprechenden hydrierten Homologen.
25 Diese Diisocyanate können ebenfalls in geeigneter Weise zu höherfunktionellen Verbindungen umgesetzt werden, beispielsweise durch Trimerisierung oder durch Umsetzung mit Wasser oder Trimethylolpropan.

Ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt, sind aromatische Polyisocyanate. Beispiele hierfür sind Polyisocyanate auf der Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder
30 dessen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol oder auf der Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan sowie deren Trimerisate.

Weitere als Komponente C) einsetzbare Verbindungen sind Polyepoxide, beispielsweise aromatische Epoxide auf der Basis Bisphenol A, aber auch glycidylfunktionelle Polymere wie z.B. glycidylfunktionelle Poly(meth)acrylate.

5 Geeignet sind ferner auch als Komponente C) blockierte Polyamine, z.B. mit Ketonen oder Aldehyden blockierte Poly- und/oder Diamine.

Ebenso als Komponente C) geeignet sind carboxylfunktionelle Polyester, Polyurethane und/oder Poly(meth)acrylate sowie polyfunktionelle Carbonsäuren.

10

Die Mengen an Komponente A) und Komponente B) können in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise können sie im Verhältnis 10 : 90 bis 90 : 10, bevorzugt 30 : 70 bis 70 : 30 vorliegen. Die Angaben beziehen sich dabei auf den Festkörpergehalt von Komponente A) und Komponente B). Es ist zu beachten, daß die funktionellen Gruppen von Komponente A) und Komponente B) in einer solchen Anzahl vorliegen, daß jeweils ein Äquivalentverhältnis von OH : NCO, blockierte Aminogruppe : NCO, blockierte Aminogruppe : Epoxidgruppe, Carboxylgruppe : Epoxidgruppe und OH : Anhydridgruppe von 1 : 4 bis 4 : 1, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1 vorliegt. Wird die Komponente C) mitverwendet, sind deren funktionelle Gruppen entsprechend

15

20 miteinzubeziehen.

20

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auf wäßriger oder lösemittelhaltiger Basis bestehen. Handelt es sich um wäßrige Beschichtungsmittel, müssen Maßnahmen getroffen werden, um die Wasserverdünnbarkeit der Bindemittel zu gewährleisten. Bevorzugt werden zur Erzielung einer ausreichenden Wasserverdünnbarkeit Emulgatoren, besonders bevorzugt nicht ionische Emulgatoren, eingesetzt.

25

25

Die erfindungsgemäßen unter Strahleneinwirkung härtbaren Beschichtungsmittel enthalten Photoinitiatoren. Durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf die Photoinitiatoren entstehen Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion auslösen. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise solche, die im Wellenlängenbereich

30

30

von 190 bis 600 nm absorbieren.

Beispiele für Photoinitiatoren für radikalisch härtende Systeme sind Benzoin und -
derivate, Acetophenon und -derivate, wie z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon,
Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-
Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B.
Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren werden beispielsweise in Mengen von 0,1
bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Summe von
radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Photoinitiatoren.
Die Photoinitiatoren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.
Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine,
eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können zusätzliche, für die
Lackformulierung übliche Komponenten enthalten. Sie können z.B. lackübliche
Additive enthalten. Bei den Additiven handelt es sich um die üblichen auf dem
Lacksektor einsetzbaren Additive. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel,
z.B. auf der Basis von (Meth)acryl-Homopolymerisaten oder Silikonölen,
Antikratermittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Haftvermittler,
rheologiebeeinflussende Additive, Verdicker, Lichtschutzmittel. Die Additive werden
in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können organische Lösemittel und/oder
Wasser enthalten. Bei den Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische
Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden
separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige
Alkohole, z.B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder
-ester, z.B. Diethylglykoldialkylether, Dipropylglykoldialkylether, jeweils mit
C1- bis C6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole, z.B. Ethylenglykol,
Propylenglykol und deren Oligomere, Ester, wie z.B. Butylacetat und Amylacetat, N-
Methylpyrrolidon sowie Ketone, z.B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon;
aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol oder lineare

oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe. Bei Einsatz von NCO-funktionellen Bindemitteln sollten als Lösungsmittel bevorzugt solche eingesetzt werden, die keine aktiven Wasserstoffatome enthalten.

5 In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten sein. Es handelt sich dabei um die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe und organischen oder anorganischen farb- und/oder
10 effektgebenden Pigmente und Korrosionsschutzpigmente. Beispiele für anorganische oder organische Farbpigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für Effektpigmente sind: Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder
15 mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Beispiele für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat und Talkum.

In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können vorteilhafterweise neben den
20 üblichen Additiven spezielle überzogene transparente Füllstoffe zur Erhöhung der Kratzfestigkeit enthalten sein. Als Füllstoffe kommen hier z.B. micronisiertes Aluminiumoxid oder micronisierte Siliciumoxide in Frage. Diese transparenten Füllstoffe sind mit Verbindungen überzogen, die UV-härtbare Gruppen enthalten, z.B. mit acrylfunktionellen Silanen, und werden somit bei der Strahlenhärtung des Klarlackes mit einbezogen. Die Füllstoffe sind als Handelsprodukte, z.B. unter dem
25 Namen AKTISIL®, erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden angewendet zur Herstellung einer
30 mehrschichtigen Lackierung auf dem Gebiet der Fahrzeug-, insbesondere der Fahrzeugreparaturalackierung. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Beschichtungsmittel in einem Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung. Die Beschichtungsmittel können dabei als Füller, Basislack, Klarlack und/oder Einschichtdecklack eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie als Füller, Klarlack oder

als pigmentierter Einschichtdecklack eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln ist es erforderlich, daß Komponente A) und Komponente B) getrennt gelagert werden, um eine vorzeitige Vernetzungsreaktion zu unterbinden. Die Komponente C) kann dabei je nach Art der reaktiven Gruppen mit der Komponente A) oder der Komponente B) gemeinsam gelagert werden. Erst kurz vor der Applikation werden die getrennt gelagerten Komponenten, gegebenenfalls mit Pigmenten, Füllstoffen und lacküblichen Additiven gründlich miteinander vermischt. Dann kann gegebenenfalls noch mit organischen Lösemitteln und/oder Wasser auf Spritzviskosität eingestellt werden.

Der Auftrag der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann in einem Verfahren zur Mehrschichtlackierung auf gegebenenfalls vorbeschichtete Substrate erfolgen. Bevorzugte Substrate sind Metall- oder Kunststoffsubstrate. Die Substrate können mit üblichen Grundierungs- oder weiteren Zwischenschichten, wie sie für die Mehrschichtlackierung auf dem Kraftfahrzeugsektor verwendet werden, beschichtet sein. Die Applikation im Mehrschichtaufbau erfolgt nach üblichen Verfahren, bevorzugt mittels Spritzauftrag. Bei sehr kleinen Schadstellen ist auch möglich, den erfindungsgemäßen Lack aufzutüpfeln.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erfolgt einerseits mittels energiereicher Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung. Als UV-Strahlungsquellen werden bevorzugt solche mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm eingesetzt. Beispiele für derartige UV-Strahlungsquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, mitteldruck- und niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z.B. UV-emittierende Dioden und Schwarzlichtröhren. Bevorzugt erfolgt die Bestrahlung mit gepulster UV-Strahlung. Als Strahlungsquelle werden dann besonders bevorzugt sogenannte Hochenergieelektronen-Blitzeinrichtungen (kurz: UV-Blitzlampen) eingesetzt.

Bevorzugte UV-Blitzlampen emittieren Licht einer Wellenlänge von 200 bis 900 nm.

Die UV-Blitzlampen enthalten bevorzugt eine Mehrzahl von Blitzröhren, beispielsweise mit inertem Gas, wie Xenon, gefüllte Quarzröhren. Die UV-Blitzlampen sollen an der Oberfläche des zu härtenden Überzuges eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung bewirken. Die Energie pro Blitzentladung soll bevorzugt 1 bis 10 kJoule betragen. Bei den UV-Blitzlampen handelt es sich bevorzugt um transportable Einrichtungen, die direkt vor einer auszubessernden Schadstelle positioniert werden können. Je nach den Gegebenheiten sind ein oder mehrere UV-Blitzlampen einsetzbar. Einsetzbare UV-Blitzlampen sind beispielsweise beschrieben in der WO-A-9411123 und in der EP-A-525 340. UV-Blitzlampen sind im Handel erhältlich.

Die Trocknung bzw. Härtung der applizierten Beschichtungsmittel kann durch eine Mehrzahl aufeinanderfolgender Blitzentladungen erfolgen. Bevorzugt werden 1 bis 40 aufeinanderfolgende Blitzentladungen ausgelöst. Der Abstand der UV-Blitzlampe zur zu bestrahlenden Substratoberfläche kann dabei in Abhängigkeit von Lampenart und Lampenleistung beispielsweise 5 - 70 cm betragen. Die Abschirmung der UV-Lampen zur Vermeidung von Strahlungsausstritt kann dabei z.B. durch Verwendung eines entsprechend ausgekleideten Schutzgehäuses um die transportable Lampeneinheit oder mit Hilfe anderer, dem Fachmann bekannter Sicherheitsmaßnahmen, erfolgen.

Die Bestrahlungsdauer liegt insgesamt im Bereich weniger Sekunden, beispielsweise im Bereich von 1 Millisekunde bis 600 Sekunden, bevorzugt von 4 bis 320 Sekunden, je nach Anzahl der gewählten Blitzentladungen. Die Blitze können beispielsweise ca. alle 4 Sekunden ausgelöst werden. Die UV-Blitzlampen sind jederzeit sofort einsatzbereit, d.h. sie bedürfen keiner Einbrennzeit und können zwischen zwei zeitlich etwas auseinanderliegenden Härtungs- bzw. Bestrahlungsvorgängen ausgeschaltet bleiben, ohne beim erneuten Bestrahlungsvorgang durch die Einbrennphase zeitliche Verluste hinnehmen zu müssen.

Bei der Bestrahlung der Beschichtungen mittels UV-Strahlung, insbesondere mit UV-Blitzlampen, werden auf der Beschichtung im allgemeinen solche Temperaturen erzeugt, die schon zu einer Härtung bzw. teilweisen Härtung über den zusätzlichen

Vernetzungsmechanismus führen können.

5 Zur Härtung der Beschichtungsmittel über den zusätzlichen Vernetzungsmechanismus können die Beschichtungen nach dem Bestrahlungsvorgang zur vollständigen Aushärtung beispielsweise bei Raumtemperatur belassen werden, z.B. für 16 - 24 Stunden. Es ist jedoch auch möglich die vollständige Härtung bei höheren Temperaturen von beispielsweise 30 bis 120°C, bevorzugt 40 bis 80°C durchzuführen. Die vollständige Härtung kann nach üblichen Methoden z.B. in einer beheizten Kabine oder mittels IR-Strahlung erfolgen. Je nach Härtungstemperatur sind
10 Härtingszeiten von z.B. 10 bis 60 Minuten möglich.

Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als Füller eingesetzt, dann können sie auf bereits vorbeschichtete bzw. vorbehandelte Substrate aufgebracht werden, sie können jedoch auch auf Altlackierungen aufgebracht werden. Sie können
15 beispielsweise auf übliche lösemittel- oder wasserbasierende Spachtel, Grundierungen, Haftprimer oder weitere Zwischenschichten, wie sie für die Fahrzeuglackierung üblich sind, aufgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als Klarlacke im
20 Mehrschichtaufbau eingesetzt, so kann der Klarlack dann auf einen lösemittel- oder wasserbasierenden Basislack aufgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als pigmentierter Decklack eingesetzt, so können sie auf üblichen wasser- oder lösemittelbasierende
25 Füllerschichten aufgebracht werden.

Nach der jeweiligen Applikation kann eine Ablüftphase von z. B. 5 - 60 Minuten angeschlossen werden. Die gewählte Zeit ist beispielsweise vom Lacksystem (Lösemittel-basierend oder wässrig) und von der Schichtdicke abhängig. Nach dem
30 Ablüften erfolgt die Bestrahlung mit UV-Strahlen und es kann sich die vorstehend beschriebene weitere Härtung anschließen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können im Mehrschichtaufbau jeweils nur für eine Füller-, Basislack-, Klarlack- und Decklacksschicht allein eingesetzt werden. Sie können jedoch in einem Mehrschichtaufbau auch gleichzeitig für mehrere verschiedene Lackschichten eingesetzt werden. Die Strahlungshärtung der einzelnen Schichten kann dabei jeweils mit unterschiedlicher Strahlungsintensität und unterschiedlicher Bestrahlungsdauer sowie unterschiedlicher Anzahl von Blitzentladungen für jede Schicht einzeln oder für zwei oder mehr Schichten gemeinsam erfolgen. Im letzteren Fall kann gegebenenfalls eine kurze Zwischenhärtung, z.B. eine Zwischenbestrahlung mit 1 bis 2 Blitzentladungen, erfolgen.

Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhält man Beschichtungen mit hoher Kratzfestigkeit und sehr guter Chemikalien-, Benzin- und Lösemittelbeständigkeit. Die Beschichtungen zeigen keine Rißbildung, was auf eine gleichmäßige Durchhärtung schließen läßt. Die Zwischenschichthaftung ist sehr gut, insbesondere die Haftung von erfindungsgemäßen Klarlacken auf konventionellen und Wasserbasislacken.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können vorteilhaft eingesetzt werden in der Fahrzeuglackierung, insbesondere in der Fahrzeugreparaturlackierung, z.B. bei der Reparatur von Fahrzeugteilen, kleineren Schadstellen oder zum Spotrepair. Sie können jedoch auch zur Reparatur in der Fahrzeugserienlackierung eingesetzt werden.

Beispiel

Herstellung eines acrylovl- und NCO-funktionellen Bindemittels (Komponente A)

In einem 2 l-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter werden 667 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat-Isocyanurat mit 378 Gew.-Teilen Solvesso®100 versetzt. Nachdem das Polyisocyanat gelöst ist, erfolgt die Zugabe von 13 Gew.-Teilen Neopentylglykol. Anschließend wird auf 80°C geheizt. Es wird bei

80°C gehalten bis eine NCO-Zahl von 10 erreicht ist. Dann erfolgt die Zugabe von 0,8 Gew.-Teilen Methylhydrochinon. Bei 80°C wird ein Gemisch aus 198 Gew.-Teilen Butandiolmonoacrylat und 0,1 Gew.-Teilen Dibutylzinndilaurat über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Anschließend wird bei 80°C gehalten, bis eine NCO-Zahl von 4 erreicht ist.

Man erhält eine farblose, viskose Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 69,4 % (1 h/125°C), einem NCO-Äquivalentgewicht von 735 g Festharz sowie einem Acryloyläquivalentgewicht von 640 g Festharz.

Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlackes

Folgende Komponenten werden miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten homogenisiert:

29,0 Gew.-Teile	des vorstehend hergestellten acryloyl- und NCO-funktionellen Bindemittels
53,0 Gew.-Teile	eines handelsüblichen acryloyl- und OH-funktionellen Acrylatharzes (Jägalux®UV 5154 B)
0,3 Gew.-Teile	eines handelsüblichen Verlaufmittels
2,0 Gew.-Teile	eines handelsüblichen Photoinitiators (Irgacur 184)
33,0 Gew.-Teile	Butylacetat
0,4 Gew.-Teile	eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (HALS-Typ)
0,2 Gew.-Teile	eines handelsüblichen UV-Absorbers

Der so hergestellte Klarlack wurde auf ein in üblicher Weise mit Füller und Wasserbasislack beschichtetes Blech in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von 60 µm aufgebracht.

Nach einer Abluftzeit von 10 Minuten bei Raumtemperatur wurde die Klarlackschicht der Bestrahlung durch eine UV-Blitzlampe (3500 Ws) ausgesetzt. Es wurde mit 20 Blitzten (ca. 80 s) bestrahlt. Anschließend wird noch 10 Minuten bei 60°C

nachgehärtet.

Die erhaltene Beschichtung zeigt keine Rißbildung. Die Haftung auf dem Wasserbasislack ist sehr gut, auch nach Belastung im Feucht/Warm-Test.

PATENTANSPRÜCHE

- 5
1. Beschichtungsmittel, welches mittels energiereicher Strahlung härtbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß dieses
- 5
- A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten,
- 10
- B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A) ist,
- 15
- C) gegebenenfalls mindestens eine monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe,
- 20
- D) ein oder mehrere Photoinitiatoren sowie
- E) gegebenenfalls Lösemittel, Wasser, Pigmente und/oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive
- enthält, wobei Komponente A) und Komponente B) verschieden voneinander sind und Komponente C) keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen enthält.
- 25
2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente A) und/oder B) (meth)acryloylfunktionelle oligomere und/oder polymere Verbindungen auf Poly(meth)acrylat-, Polyurethan-,

Polyester-, Polyesterurethan- und/oder Epoxidharzbasis mit einer mittleren Molmasse von 800 bis 10000 sind, wobei mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloyl-Gruppen im Molekül enthalten sind.

3. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A), B) und C) so funktionalisiert sind, daß neben der Strahlenhärtung eine Vernetzung der Komponenten durch Reaktion zwischen einer Hydroxygruppe und einer Isocyanatgruppe, einem blockierten Amin und einer Isocyanatgruppe, einem blockierten Amin und einer Epoxidgruppe, einer Carboxyl- und einer Epoxidgruppe und/oder einer Hydroxygruppe und einer Anhydridgruppe stattfindet, wobei das Verhältnis dieser Gruppen zueinander 1:4 bis 4:1 beträgt.
4. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente A) oligomere und/oder polymere (meth)acryloylfunktionelle Hydroxylgruppen enthaltende Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyester und/oder Polyepoxide mit OH-Zahlen von 20 - 200 mg KOH/g und die Verbindungen der Komponente B) oligomere und/oder polymere (meth)acryloylfunktionelle Isocyanatgruppen enthaltende Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyester und/oder Polyepoxide mit einem NCO-Gehalt von 2 - 30 Gew.-% sind.
5. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A) und B) in Kombination mit radikalisch polymerisierbaren Reaktivverdünnern vorliegen, wobei die Menge an Reaktivverdünner 1 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Poly- und Oligomer und Reaktivverdünner beträgt.
6. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente C) Polyisocyanate sind, welche eine Viskosität von 1 bis 6000 mPas und eine

mittlere NCO-Funktionalität von 1,5 bis 5 besitzen.

7. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente C) Polyester-, Poly(meth)acrylat, Polyurethan- und/oder Polycarbonatpolyole mit einer OH-Zahl von 20 - 250 mg KOH/g sind.
8. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1-7 in einem Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, wobei die Beschichtungsmittel als Füller, Basislack, Klarlack und/oder pigmentierter Einschichtdecklack eingesetzt werden.
9. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 7 zur Fahrzeugreparaturlackierung.

INTE TIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 99/02780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D4/00 C09D4/06 C09D175/14 C08F290/14 C08F290/06
C08F220/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 11217 A (DSM NV ; YAMAMURA TSETSUYA (JP); UKON MASAKATSU (JP); KOMIYA ZEN (J) 18 April 1996 (1996-04-18) examples claims	1-6
X	DE 36 13 082 A (DYNAMIT NOBEL AG) 13 November 1986 (1986-11-13) claim 1	1-6
A	EP 0 000 407 A (AKZO NV) 24 January 1979 (1979-01-24) cited in the application examples claims	1-6
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 1999

Date of mailing of the international search report

02/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/02780

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 36 28 124 A (HERBERTS GMBH) 3 March 1988 (1988-03-03) cited in the application page 3, line 5 - line 25 page 9, line 30 - page 11, line 40 claims</p> <p>-----</p>	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9611217	A	18-04-1996	JP 8109229 A	30-04-1996
			AU 700684 B	14-01-1999
			AU 3755495 A	02-05-1996
			CA 2202253 A	18-04-1996
			DE 69506577 D	21-01-1999
			DE 69506577 T	29-07-1999
			EP 0785959 A	30-07-1997
DE 3613082	A	13-11-1986	AT 86265 T	15-03-1993
			AT 72673 T	15-03-1992
			AT 141302 T	15-08-1996
			DE 3650555 D	19-09-1996
			DE 3687862 A	08-04-1993
			EP 0207257 A	07-01-1987
			EP 0208856 A	21-01-1987
			EP 0429099 A	29-05-1991
			EP 0437827 A	24-07-1991
			JP 1997654 C	08-12-1995
			JP 7030174 B	05-04-1995
			JP 62011723 A	20-01-1987
			JP 1908984 C	24-02-1995
			JP 6037605 B	18-05-1994
			JP 62011785 A	20-01-1987
			DE 3683917 A	26-03-1992
			US 4822829 A	18-04-1989
			US 4820745 A	11-04-1989
EP 0000407	A	24-01-1979	NL 7707669 A	10-01-1979
			JP 1196942 C	21-03-1984
			JP 54017967 A	09-02-1979
			JP 58029976 B	25-06-1983
			US 4212901 A	15-07-1980
DE 3628124	A	03-03-1988	AT 81859 T	15-11-1992
			AU 599691 B	26-07-1990
			AU 7724187 A	25-02-1988
			CA 1287935 A	20-08-1991
			DE 3782388 A	03-12-1992
			EP 0260447 A	23-03-1988
			ES 2052527 T	16-07-1994
			JP 2531509 B	04-09-1996
			JP 8092526 A	09-04-1996
			JP 2045052 C	09-04-1996
			JP 7074320 B	09-08-1995
			JP 63051471 A	04-03-1988
			US 4851460 A	25-07-1989

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

In. **Signales Aktenzeichen**

PCT/EP 99/02780

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09D4/00 C09D4/06 C09D175/14 C08F290/14 C08F290/06
C08F220/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D C08F C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 11217 A (DSM NV ;YAMAMURA TSETSUYA (JP); UKON MASAKATSU (JP); KOMIYA ZEN (J) 18. April 1996 (1996-04-18) Beispiele Ansprüche	1-6
X	DE 36 13 082 A (DYNAMIT NOBEL AG) 13. November 1986 (1986-11-13) Anspruch 1	1-6
A	EP 0 000 407 A (AKZO NV) 24. Januar 1979 (1979-01-24) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Ansprüche	1-6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- "A"** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

- L** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung.

- *P* eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

- Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist!

- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio. M

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02780

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 36 28 124 A (HERBERTS GMBH) 3. März 1988 (1988-03-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 5 - Zeile 25 Seite 9, Zeile 30 - Seite 11, Zeile 40 Ansprüche</p> <p>-----</p>	1-6

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Sales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9611217 A	18-04-1996	JP 8109229 A	30-04-1996
		AU 700684 B	14-01-1999
		AU 3755495 A	02-05-1996
		CA 2202253 A	18-04-1996
		DE 69506577 D	21-01-1999
		DE 69506577 T	29-07-1999
		EP 0785959 A	30-07-1997
DE 3613082 A	13-11-1986	AT 86265 T	15-03-1993
		AT 72673 T	15-03-1992
		AT 141302 T	15-08-1996
		DE 3650555 D	19-09-1996
		DE 3687862 A	08-04-1993
		EP 0207257 A	07-01-1987
		EP 0208856 A	21-01-1987
		EP 0429099 A	29-05-1991
		EP 0437827 A	24-07-1991
		JP 1997654 C	08-12-1995
		JP 7030174 B	05-04-1995
		JP 62011723 A	20-01-1987
		JP 1908984 C	24-02-1995
		JP 6037605 B	18-05-1994
		JP 62011785 A	20-01-1987
		DE 3683917 A	26-03-1992
		US 4822829 A	18-04-1989
		US 4820745 A	11-04-1989
EP 0000407 A	24-01-1979	NL 7707669 A	10-01-1979
		JP 1196942 C	21-03-1984
		JP 54017967 A	09-02-1979
		JP 58029976 B	25-06-1983
		US 4212901 A	15-07-1980
DE 3628124 A	03-03-1988	AT 81859 T	15-11-1992
		AU 599691 B	26-07-1990
		AU 7724187 A	25-02-1988
		CA 1287935 A	20-08-1991
		DE 3782388 A	03-12-1992
		EP 0260447 A	23-03-1988
		ES 2052527 T	16-07-1994
		JP 2531509 B	04-09-1996
		JP 8092526 A	09-04-1996
		JP 2045052 C	09-04-1996
		JP 7074320 B	09-08-1995
		JP 63051471 A	04-03-1988
		US 4851460 A	25-07-1989

